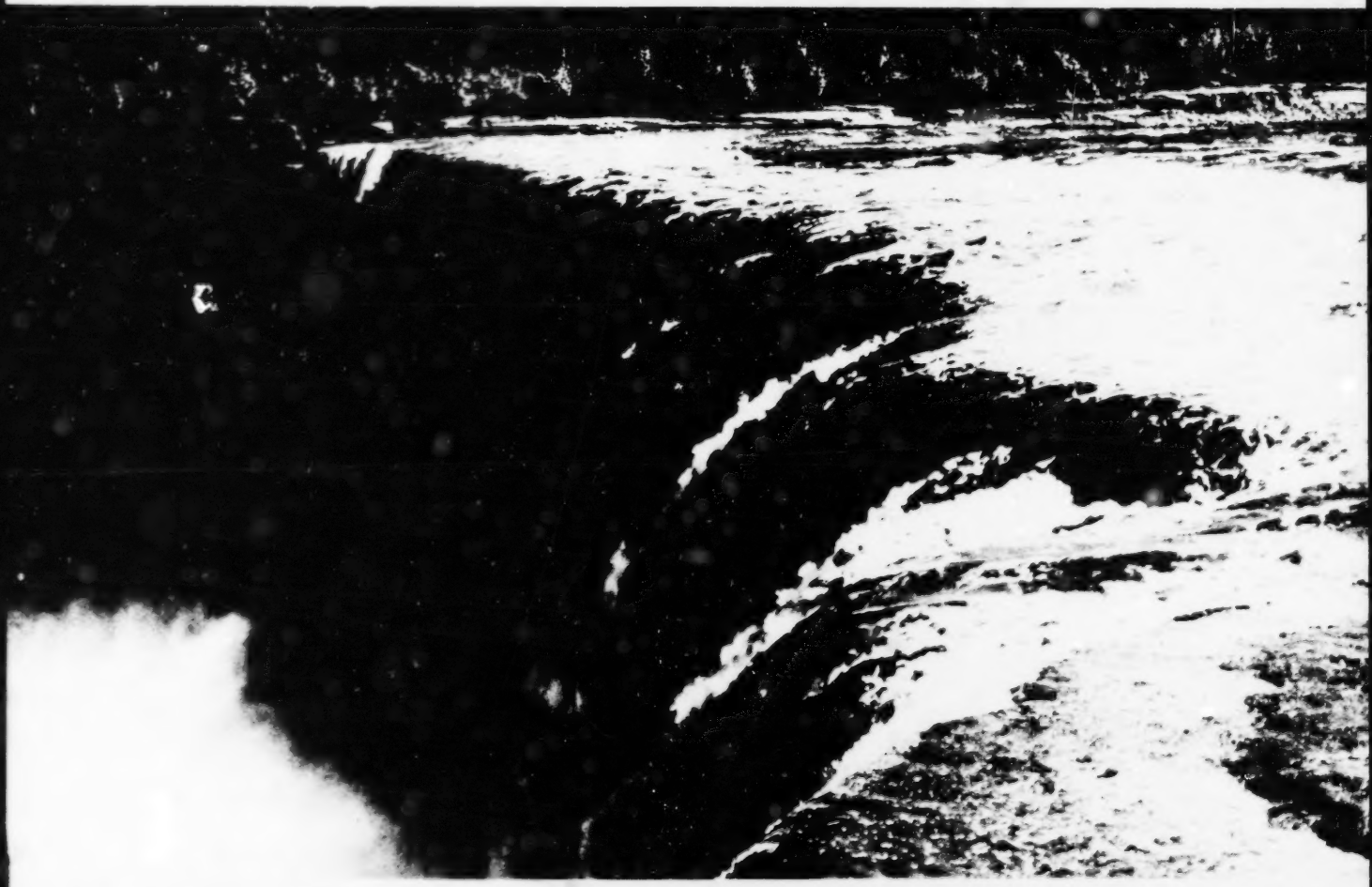
Environment Canada | Environnement Canada



TECHNICAL BULLETIN NO. 129

Environment Canada Environnement Canada

Evaluation of an Organic Automated Rain Sampler

84- 3112 /

W.M.J. Strachan and H. Huneault

TECHNICAL BULLETIN NO. 128

NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE
INLAND WATERS DIRECTORATE
CANADA CENTRE FOR INLAND WATERS
BURLINGTON, ONTARIO, 1982

Canada

© Minister of Supply and Services Canada 1983
Cat. No. En36-503/128E
ISBN 0-662-12627-0

Contents

	Page
ABSTRACT	v
RÉSUMÉ	v
INTRODUCTION	1
DESCRIPTION OF SAMPLER	1
EXPERIMENTAL	2
Recoveries	2
Field	3
DISCUSSION	3
SUMMARY	4
ACKNOWLEDGMENTS	5
REFERENCES	5

Tables

1a.	Recoveries for XAD-2 resin	3
1b.	Recoveries for XAD-7 resin	3
2.	Field sampling details	3
3.	Field sampling results	4

Illustration

Figure 1.	Organic automated rain sampler (lid half open)	2

Abstract

An automated rain sampler has been designed, built and evaluated as a collecting device for persistent organic chemicals in rain. It consists of a large Teflon-coated funnel (0.209 m^2) with an automated lid and a Teflon column containing XAD-2 or XAD-7 resin. The sampler was tested for recoveries and field precision with a number of organochlorine substances and polychlorinated biphenyls (PCB's) frequently found at the nanogram per litre level in rain. Recoveries averaged 86% and the mean coefficient of variation for α-BHC, lindane and PCB's was 33% under field conditions where samples of 0.4–22 L of rain were collected. The sampler is recommended for use in network sampling for these persistent organic compounds.

Résumé

On a conçu, construit et évalué un collecteur automatique de l'eau de pluie et de ses constituants organiques persistants. Il consiste en un grand entonnoir (0.209 m^2) revêtu de téflon, avec un couvercle relevable automatique et en une colonne de téflon contenant de la résine XAD-2 ou XAD-7. On en a vérifié le taux de récupération et la précision sur le terrain avec un certain nombre d'organochlorés et de biphényles polychlorés (BPC) que l'on trouve fréquemment dans la pluie à une concentration de l'ordre du nanogramme par litre. En moyenne, la récupération a été de 86 %, et le coefficient moyen de variation sur le terrain pour l'α-HCH, le lindane et les BPC a été de 33 %, pour des échantillons de pluie de 0.4 à 22 L. L'utilisation du collecteur est recommandée pour des réseaux d'échantillonnage de composés organiques persistants.

Evaluation of an Organic Automated Rain Sampler

W.M.J. Strachan and H. Huneault

INTRODUCTION

Atmospheric deposition of persistent organic chemicals has been identified as a major pathway for their entry into the Great Lakes ecosystem (Eisenreich *et al.*, 1980). These chemicals have also been reported elsewhere, although attempts to calculate their budget significance have seldom been undertaken. Locations for earlier studies of such deposition included Hawaii (Benvenue *et al.*, 1972), Norway (Lunde *et al.*, 1977), Tokyo (Masahiro and Takahisa, 1975), and the Caribbean (Bidleman and Olney, 1974) and are illustrative of the global aspects of this depositional pathway. Concentrations in various samples of biota from sites not expected to be subject to inputs from other mechanisms also emphasize the widespread nature of this problem (Peterle, 1969; Sodergren *et al.*, 1972; Clausen *et al.*, 1974; Swain, 1978). Compounds such as PCB's, HCB, DDT and isomers of benzene hexachloride have all been noted, with none having vapour pressures indicative of likely presence in the atmosphere. Furthermore, PCB's and DDT have been restricted or banned from North American usage since 1971, which would suggest they should no longer be present in the atmosphere ten years later. Their presence (Murphy and Rzeszutko, 1977; Strachan *et al.*, 1980; Swain, 1978) indicates a need to determine precisely their levels and those of other such chemicals to provide information necessary to locate sources and evaluate trends.

"Precipitation" can be loosely categorized as wetfall and dryfall. Vapour-water or soil exchange may also be of importance in determining the atmospheric contribution of these chemicals to the ecosystem. Conflicting reports exist whether these materials are mainly present in the atmosphere either adsorbed onto particulates, as aerosols or in the vapour state. The report by Eisenreich *et al.* (1980) included a review that addressed the question of the atmospheric form of these substances and indicated that loading to the aquatic compartment is mainly a question of particulate levels and types and of sampling methodology. Although the conclusion is that a high proportion (80% to 100%) of the quantity of such airborne contaminants is present in the vapour phase, it is the material reaching the surface of the land or water that has raised the greatest concern.

Dryfall particulate deposition of toxic organic chemicals is quantitatively an unknown factor. Theoretical models are available for vapour phase transfer using equilibrium constants and transfer coefficients (Smith *et al.*, 1981; Wolff and van der Heijde, 1982). For particulate fluxes, only crude estimates have been made (Eisenreich *et al.*, 1980), and the concentrations of persistent organic substances in or on this material are equally unknown. The nature of dryfall samplers is a major difficulty, since most designs to obtain the quantities needed depend upon a flow of air across a filter, which may result in loss of sorbed contaminant from the particulates. In this report wetfall sampling is discussed.

The wetfall deposition of chemicals, which may be either adsorbed onto particulates or dissolved in the rainfall, has been investigated extensively for metals and inorganic substances (review by Allen and Halley, 1980). For organic compounds, however, it is only in the last few years that studies on the quantities deposited have been undertaken in the Great Lakes region (Murphy and Rzeszutko, 1977; Strachan and Huneault, 1979; Swain, 1978). Even then it is seldom that substances other than PCB's or DDT are investigated. Large samples must be collected and the substances concentrated to permit their analytical determination. In this laboratory, we have previously employed large (2 m^2 and 0.36 m^2) stainless steel collectors but have often observed fine particulate matter adhering to the metal surface. This is of considerable concern, since preliminary observations (Strachan *et al.*, 1980) indicated that much of the organic wetfall loading of these chemicals was via the particulate matter. It is also desirable that wetfall samplers be capable of being left unattended in the field for considerable periods of time without affecting the integrity of the sample. Co-distillation and biological and abiotic transformations make samples stored in the aqueous phase suspect. These factors along with the need to distinguish wetfall from dryfall led to the development of the sampler described in this report.

DESCRIPTION OF SAMPLER

In the Great Lakes region and elsewhere in Canada, monthly average rainfalls of 5–10 cm may be expected

and individual events of 1 cm are not infrequent. Therefore a sampler that could be used for sampling both types of situation (monthly and event) was required. A surface area of approximately 0.2 m^2 was indicated to acquire samples of at least 1 L. This volume is necessary to reach the quantification limits of 0.5–5.0 ng of compound per sample based on concentrations observed in the area (Strachan *et al.*, 1980).

The material chosen for the sampler was Teflon-coated stainless steel. Uncovered metals are potentially problematic because charged particles and metal surfaces have been observed to result in strong retentions of particulates, albeit under dryfall conditions. If this were to occur to any extent during wetfall, it would lower the levels observed. Teflon is generally understood to be an inert material and, for the exposure times experienced during rainfall events, has not leached interfering substances or apparently adsorbed any of the investigated substances. It can be readily coated on metal surfaces, and for these reasons was the material of choice for both the funnel surface and the column.

The sampler was constructed by M.I.C. Co. (Thornhill, Ontario) to a design and specifications prepared by the authors. The final prototype is shown in Figure 1. It consists of a square funnel (0.46 m x 0.46 m) and a lid, both of which are constructed of stainless steel. A funnel lip of 10 cm is used, and the funnel surface is sloped 20° toward the centre to provide rapid drainage to a column attached below. All surfaces in contact with the sample are coated with 0.076 cm (30 mil) Teflon. The legs and chassis are constructed of 0.318 cm (1/8 in.) cast aluminum and are detachable for transport. Splash from horizontal surfaces into the sampler is eliminated by the use of stainless steel screening. The total weight of the sampler is 47 kg. The overall dimensions of the closed sampler are 0.5 m (width) x 1 m (length) x 1.2 m (height); when open the lid adds an additional 0.5 m to the length.

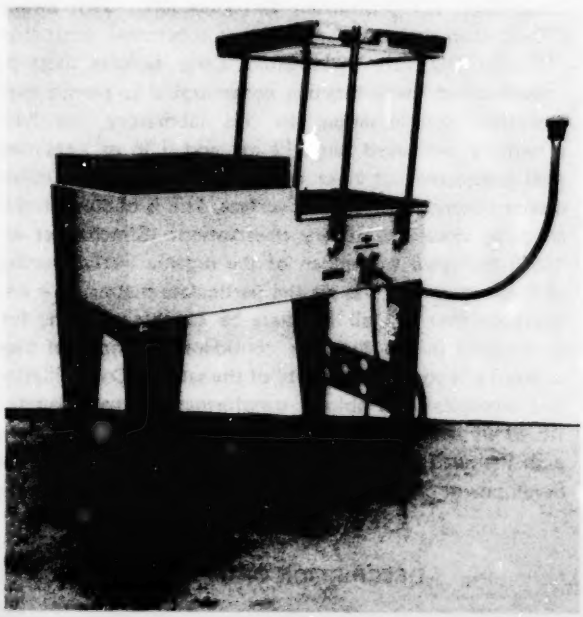


Figure 1. Organic automated rain sampler (lid half open).

The lid is automated to be open only during rainfall conditions. The rain sensor is set on an arm 0.5 m from any part of the sampler. It has two sensing faces set at 20° from the horizontal which are slightly heated to ensure response only during rainfall. The control electronics are modified from the Sangamo inorganic rain sampler and operate a 1/50 hp fractional gear motor at 120 V AC. A small heater in the central electrical chassis avoids condensation which would otherwise occur.

The outlet of the funnel is threaded to receive an all-Teflon column (2 cm I.D. x 25 cm) fitted with a support disk at the bottom. The outlet of the column is equipped with a U-tube to ensure that the resin remains wet. Under normal use, a head of at least 10 cm is maintained. Flow through the column under these conditions is 20–50 mL/min. The XAD resins in the column were successively Soxhlet-extracted for 3 h with acetone and then methanol; storage was in methanol. Prior to installation under the funnel, the resin was added to the column as a methanol slurry (fired glass wool plugs are required above and below the 30- to 40-mL resin bed) and washed with five to ten bed volumes of organic-free water. While it was not done for this report, the columns can be detached and capped, thus providing a suitable conveyance for mailing the resin; they can also be provided to field personnel in a pre-washed condition.

EXPERIMENTAL

Recoveries

A stock solution of approximately 0.1–0.5 mg/mL of each of a number of organochlorines was made up in acetone. Spikes (2.0 μL) of this were injected into 2.0-L samples of organic-free water obtained by passing glass-redistilled water through a freshly prepared and washed XAD-2 resin column. After 15 min of stirring, three of these samples were slowly poured over the surface of the funnel and then through separate columns which were partially filled with either XAD-2 or XAD-7 resin. The

flow rates were approximately 20 mL/min. The resins were removed from the columns and extracted with 50–75 mL ether, 1 mL iso-octane keeper was added, and then they were concentrated to 1 mL. The concentrates were analyzed by chromatography (25 m OV-1 capillary column, programmed from 90°C to 260°C at 4°/min, electron capture detector). Results of these recovery experiments are presented in Tables 1a and 1b for both the XAD-2 and XAD-7 resins.

Table 1a. Recoveries for XAD-2 Resin

	Test conc. (μg/L)	Mean (μg/L)	C.V. (%)	Recovery (%)
α-BHC	0.29	0.25	3	87
Heptachlor	0.42	0.32	8	76
Aldrin	0.22	0.16	9	73
γ-Chlordane	0.55	0.46	15	83
α-Chlordane	0.55	0.54	17	98
Dieldrin	0.22	0.20	13	88
Endrin	0.65	0.63	13	98
p,p′-DDT	0.41	0.35	25	85
Average recoveries				86

Table 1b. Recoveries for XAD-7 Resin

	Test conc. (μg/L)	Mean (μg/L)	C.V. (%)	Recovery (%)
HCB	0.12	0.077	8	63
Lindane (γ-BHC)	0.25	0.11	7	42
Heptachlor	0.12	0.029	90*	25*
Aldrin	0.067	0.045	16	67
γ-Chlordane	0.71	0.74	5	103
α-Chlordane	0.48	0.34	6	72
Endosulfan	0.42	0.34	6	82
p,p′-DDE	0.54	0.29	9	53
p,p′-TDE	0.41	0.29	4	80
p,p′-DDT	0.36	0.21	7	57
Methoxychlor	0.51	0.29	12	58
Average recoveries				68

*Value not included in average.

Field

Precision of the total sampling and analysis technique was assessed for normal field conditions. Three samplers were employed to collect samples from a Canada Centre for Inland Waters field site at Fifty Mile Point near Hamilton, Ontario, which is 10 km downwind from a heavily industrialized area of approximately 300 000 inhabitants. Samples were collected during April and early May of 1981. The samplers were subsequently moved to the Turkey Lakes acid rain watershed site near Sault Ste. Marie, Ontario, which is a "remote" area 50 km from that city of 80 000 persons. Collections there occurred during June, July and August of 1981. At both locations, a tipping-bucket rain gauge was employed to measure rainfall, and collected volumes were calculated using millimetres of precipitation and the area of the collecting funnel (0.209 m^2). Efforts were made to ensure that at both sites the three samplers and the rainfall gauge were placed in open areas at least 3 m apart and away from any objects of equivalent or greater height. Details of the samples are given in Table 2. Field samples were analyzed as described above but with an additional cleanup step according to established procedures of the Inland Waters Directorate (Environment Canada, 1979). Analytical results are given in Table 3. Only data for those substances and occasions when observed levels exceeded the analytical quantitation limits (0.5–5 ng per sample) are reported. In addition to the substances presented in Table 3, others investigated (and their limits in nanograms per sample) included hexachlorobenzene (0.5), heptachlor epoxide (1.0), α-chlordane (1.0), p,p′-DDE (1.0), p,p′-TDE (4.0), mirex (2.0) and methoxychlor (5.0). Some of these were observed at trace levels.

DISCUSSION

In the laboratory recovery experiments reported in Tables 1a and 1b, the mean coefficient of variation for

Table 2. Field Sampling Details

Location	Sample No.	Dates*	Rainfall (mm)	Rainfall (L)
Fifty Mile Point	50-1104	81-04-08 to 81-04-13	2.0	0.42
	50-1404	81-04-13 to 81-04-14	9.9	2.07
	50-2404	81-04-22 to 81-04-27	10.2	2.12
	50-2804	81-04-27 to 81-04-29	10.4	2.18
	50-0505	81-04-29 to 81-05-06	4.8	1.01
Turkey Lakes	TL-0206	81-06-02 to 81-06-04	86.1	18.0
	TL-0406	81-06-04 to 81-06-09	15.5	3.23
	TL-0906	81-06-09 to 81-06-12	20.0	4.18
	TL-1806	81-06-18 to 81-07-10	106.	22.2
	TL-1007	81-07-10 to 81-08-14	72.	15.0

*The samples were collected for the entire period of time indicated and corresponded to integer numbers of individual rainfall events.

Table 3. Field Sampling Results

Sample No.	α-BHC (ng/L)	Lindane (ng/L)	γ-Chlordane (ng/L)	Dieldrin (ng/L)	p,p′-DDT (ng/L)	Endosulfan (ng/L)	Endrin (ng/L)	PCB's (ng/L)
50-1104								61(66)*
50-1404	35(49)	7(20)						9(98)
50-2404	38(15)	11(15)				2 (25)		11(9)
50-2804	29(29)	10(28)	0.9(11)					22(16)
50-0505	10(31)	5(35)						32(45)
TL-0206	5(3)	1(4)	0.1(41)	0.4(12)		0.7(69)	0.2(49)	1(36)
TL-0406	28(31)	7(60)						8(28)
TL-0906	48(14)	11(47)						3(20)
TL-1806	19(39)	7(51)			0.4(38)			1(65)
TL-1007	32(31)	9(14)		0.6(12)				2(33)
Average C.V. (%)	(27)	(30)	(20)	(12)	(38)	(37)	(49)	(42)
Quantitation limit (ng/sample)	0.5	0.5	1.0	1.0	3.0	1.5	2.0	5.0

*Numbers in parentheses indicate percent coefficient of variation (C.V.).

the test compounds was 13% (range 3% to 25%) for the XAD-2 resin; the corresponding average for XAD-7 resin was 8% (range 4% to 16%) when heptachlor was excluded. These values are comparable to the precision obtained for the gas chromatographic calibration standards (mean 9%, range 5% to 12%) and are better than the average 25% reported by Environment Canada (1979). This latter improvement could possibly result from the cleanup step which was not included in the laboratory recovery tests but which was included for the analyses of the field samples.

The recoveries for XAD-2 and XAD-7 (Tables 1a and 1b) averaged 86% (range 73% to 98%) and 68% (range 42% to 103%), respectively. The XAD-2 results compare favourably with those obtained in the Inland Waters Directorate laboratories where 80% was the average with identical procedures excluding a cleanup step using Porasil columns. The XAD-2 results are also better than those using XAD-7, a result to be expected considering the non-polar nature of all of the test substances. The XAD-2 resin was employed in all of the field sampling, but for substances other than those investigated here, XAD-7 may offer some advantages. It may be worth considering a mixed resin bed for general sampling of wetfall organics.

It can be seen from Table 3 that no systematic relationship exists between the coefficient of variation and the concentration levels observed in the field samples. Furthermore, no such bias was found with the quantities adsorbed. A somewhat higher but statistically insignificant incidence of detection of other compounds at the trace level was noted for samples from the Turkey Lakes site. In addition to the compounds reported in Table 3, methoxychlor, heptachlor epoxide and p,p′-DDE were occasionally found at levels below the quantification limits. The usefulness of these data in evaluating sampling precision is questionable. Since only α-BHC, lindane (γ-BHC) and PCB's were observed with any degree of frequency and quantitative significance, only these are discussed here.

The coefficients of variation for α-BHC, lindane and PCB's in the field samples averaged 27%, 30% and 42%, respectively. The corresponding value for water samples reported by Environment Canada (1979), as noted previously, was 25% for replicate analyses on single samples. Therefore it would appear that the sampling procedures reported here add only marginally to the imprecision and would tend to confirm the suitability of both the sampler and the use of XAD-2 resin columns in the field. The slightly higher variation observed may be the result of non-homogeneity either in the intensity of the rain itself or in the concentrations affecting different samplers. Since most of these substances are washed out in the early phase of a given rainfall event (Strachan *et al.*, 1980), it is likely that the latter is the cause, but this is by no means certain. The proximity of elevated objects nearby or of the other samplers themselves could have an effect, but this is not expected to be the case here, given the precautions taken in separating the samplers and placing them at open sites.

SUMMARY

The sampler described is designed to collect and concentrate persistent organic substances in rainfall including both particulate and dissolved forms. It is not

appropriate for dryfall or for snow during the winter months, although efforts are underway to modify it for the latter purpose (C.H. Chan, Inland Waters Directorate, personal communication). It offers an average recovery of 86% for organochlorines with an average coefficient of variation of 33% on replicate samples collected under environmental conditions. Although few quality control studies have ever been attempted for this type of sample, it is believed that these results are at least as good as those from any other technique. The sampler also offers the advantage of unattended operation for extensive periods and a simple method for field handling of samples, since the columns can be readily exchanged and capped for delivery. It is therefore recommended that these samplers be employed in national sampling networks such as the CANSOC program of the Inland Waters Directorate and the Atmospheric Environment Service of Environment Canada.

ACKNOWLEDGMENTS

The analysis of the field samples in the laboratories of the Ontario Region of the Inland Waters Directorate (R. Thomson) is gratefully acknowledged. The engineering assistance and advice of Mr. A. Pashley of the National Water Research Institute are much appreciated. The development of the sampler and the acquisition of three prototypes were funded by the Department of the Environment under the Environmental Contaminants Contract Fund, Grant 9-904-EMS-IWD.

REFERENCES

Allen, H.E. and M.A. Halley. 1980. Assessment of airborne inorganic contaminants in the Great Lakes. Appendix B to the Science Advisory Board Report to the International Joint Commission, 1980.

Benvenue, A., J.N. Ogata and J.W. Hylin. 1972. Organochlorine pesticides in rainwater, Oahu, Hawaii, 1971-1972. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 8: 238-241.

Bidleman, T.F. and C.E. Olney. 1974. Chlorinated hydrocarbons in the Sargasso sea atmosphere and surface water. Science, 183: 516-518.

Clausen, J., L. Braestrup and O. Berg. 1974. The content of polychlorinated hydrocarbons in arctic mammals. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 12: 529-534.

Eisenreich, S.J., B.B. Looney and J.D. Thornton. 1980. Appendix A to the Science Advisory Board Report to the International Joint Commission, 1980.

Environment Canada. 1979. *Analytical Methods Manual* (with updates). Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Ottawa.

Lunde, G., J. Gether, N. Gjos and M-B.S. Lande. 1977. Organic micropollutants in precipitation in Norway. Atmos. Environ. 11: 1007-1014.

Masahiro, O. and H. Takahisa. 1975. Alpha- and gamma-BHC in Tokyo rainwater (December 1968 to November 1969). Environ. Pollut. 9: 283-288.

Murphy, T.J. and C.P. Rzeszutko. 1977. Precipitation inputs of PCB's to Lake Michigan. J. Great Lakes Res. 3: 305-312.

Peterle, T.J. 1969. DDT in Antarctic snow. Nature, 224: 620.

Smith, J.H., D.C. Bomberger, Jr. and D.L. Haynes. 1981. Volatilization rates of intermediate and low volatility chemicals from water. Chemosphere, 10: 281-290.

Sodergren, A., B. Svensson and S. Ulfstrand. 1972. DDT and PCB in south Swedish streams. Environ. Pollut. 3: 25-37.

Strachan, W.M.J. and H. Huneault. 1979. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Great Lakes precipitation. J. Great Lakes Res. 5: 61-68.

Strachan, W.M.J., H. Huneault, W.M. Schertzer and F.C. Elder. 1980. Organochlorines in precipitation in the Great Lakes region. *In* Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in the Aquatic Environment, B.K. Afghan and D. Mackay (eds.), Plenum Press, pp. 387-396.

Swain, W.R. 1978. Chlorinated organic residues in fish, water, and precipitation from the vicinity of Isle Royale, Lake Superior. J. Great Lakes Res. 4: 398-407.

Wolff, C.J.M. and H.B. van der Heijde. 1982. A model to assess the rate of evaporation of chemical compounds from surface waters. Chemosphere, 11: 103-117.

Environnement Canada

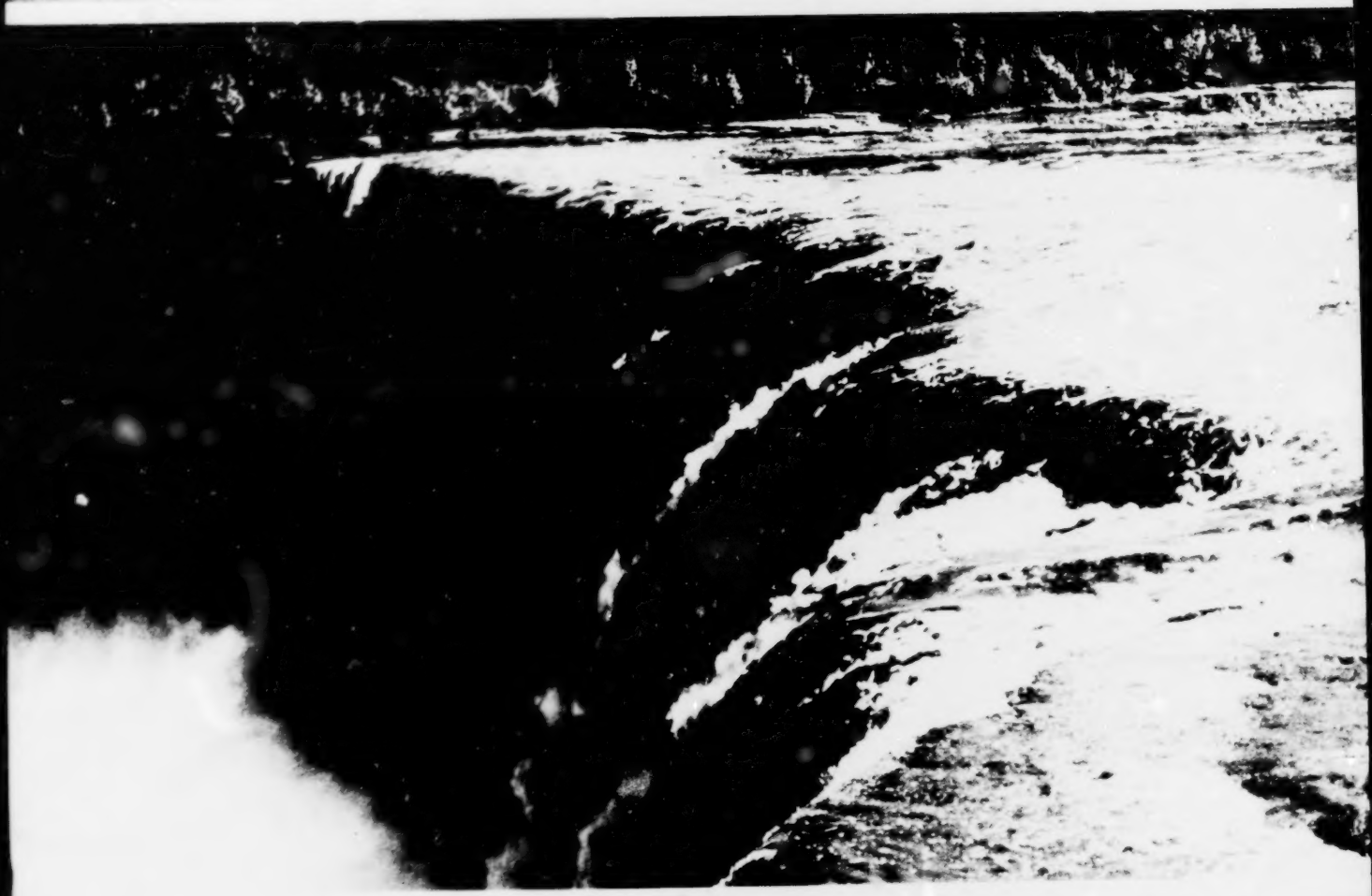
Environment Canada

Environment Canada

Environnement Canada

Évaluation d'un collecteur automatique de pluie et de ses constituants organiques

W.M.J. Strachan et H. Huneault



ÉTUDE Nº 128, COLLECTION DES RAPPORTS TECHNIQUES

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1982

Canada

Environnement Canada
Environment Canada

Évaluation d'un collecteur automatique de pluie et de ses constituants organiques

W.M.J. Strachan et H. Huneault

ÉTUDE N° 128, COLLECTION DES RAPPORTS TECHNIQUES

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1982

Canada

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1983
N° de cat. En36-503/128F
ISBN 0-662-92122-4

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	v
INTRODUCTION	1
DESCRIPTION DU COLLECTEUR	2
EXPÉRIENCE	3
Récupération	3
Sur le terrain	3
DISCUSSION	4
SOMMAIRE	5
REMERCIEMENTS	5
RÉFÉRENCES	5

Tableaux

1a.	Résultats des expériences de récupération utilisant la résine XAD-2	3
1b.	Résultats des expériences de récupération utilisant la résine XAD-7	3
2.	Détails relatifs à l'échantillonnage sur le terrain	3
3.	Résultats des échantillonnages sur le terrain	4

Illustration

Figure 1.	Collecteur automatique de pluie et de ses constituants organiques (couvercle à demi-ouvert)	2

Résumé

On a conçu, construit et évalué un collecteur automatique de l'eau de pluie et de ses constituants organiques persistants. Il consiste en un grand entonnoir (0.209 m^2) revêtu de téflon, avec un couvercle relevable automatique et en une colonne de téflon contenant de la résine XAD-2 ou XAD-7. On en a vérifié le taux de récupération et la précision sur le terrain avec un certain nombre d'organochlorés et de biphényles polychlorés (BPC) que l'on trouve fréquemment dans la pluie à une concentration de l'ordre du nanogramme par litre. En moyenne, la récupération a été de 88 %, et le coefficient moyen de variation sur le terrain pour l'α-HCH, le lindane et les BPC a été de 33 %, pour des échantillons de pluie de 0,4 à 22 L. L'utilisation du collecteur est recommandée pour des réseaux d'échantillonnage de composés organiques persistants.

Abstract

An automated rain sampler has been designed, built and evaluated as a collecting device for persistent organic chemicals in rain. It consists of a large Teflon-coated funnel (0.209 m^2) with an automated lid and a Teflon column containing XAD-2 or XAD-7 resin. The sampler was tested for recoveries and field precision with a number of organochlorine substances and polychlorinated biphenyls (PCB's) frequently found at the nanogram per litre level in rain. Recoveries averaged 88% and the mean coefficient of variation for α-BHC, lindane and PCB's was 33% under field conditions where samples of 0.4–22 L of rain were collected. The sampler is recommended for use in network sampling for these persistent organic compounds.

Évaluation d'un collecteur automatique de pluie et de ses constituants organiques

W.M.J. Strachan et H. Huneault

INTRODUCTION

Le dépôt atmosphérique constitue une source importante de matières organiques rémanentes dans l'écosystème des Grands lacs (Eisenreich et coll., 1980). D'autres auteurs ont traité ce phénomène, mais peu ont tenté d'en mesurer l'importance sur le bilan de ces matières. Des études ont été réalisées, entre autres, à Hawaï (Benvenue et coll., 1972), en Norvège (Lunde et coll., 1977), à Tokyo (Masahiro et Takahisa, 1975) et dans les Caraïbes (Bidleman et Olney, 1974), ce qui montre l'aspect mondial du phénomène; son caractère généralisé est également mis en évidence par les concentrations mesurées chez divers êtres vivants de localités que l'on ne croyait pas réceptrices d'autres types d'apports (Peterle, 1969; Sodergren et coll., 1972; Clausen et coll., 1974; Swain, 1978). Des composés comme les biphényles polychlorés (BPC), l'hexachlorobenzène (HCB), le dichloro-diphényl-trichloréthane (DDT) et les isomères de l'hexachlorocyclohexane (HCH) ont tous été décelés, mais aucun n'avait une tension de vapeur qui révélait leur présence probable dans l'atmosphère. De plus, en Amérique du Nord, l'usage des BPC et du DDT est limité ou interdit depuis 1971, ce qui laisserait croire qu'ils ne devraient plus se trouver dans l'atmosphère dix ans plus tard. Le fait qu'ils le sont (Murphy et Rzeszutko, 1977; Strachan et coll., 1980; Swain, 1978) indique qu'il faut déterminer précisément leur concentration ainsi que celle d'autres composés afin de pouvoir en trouver les sources et évaluer les tendances.

Les précipitations peuvent être classées sommairement en dépôt humide et en dépôt sec. Les échanges vapeur-eau ou vapeur-sol peuvent également figurer dans la détermination de l'apport atmosphérique de ces matières à l'écosystème. Les rapports existants ne s'entendent pas sur la forme principale dans laquelle ces produits chimiques se trouvent dans l'atmosphère, c'est-à-dire s'ils se trouvent adsorbés sur des particules, sous forme d'aérosol ou à l'état de vapeur. Eisenreich et coll. (1980) ont examiné la question et montré que l'apport vers le milieu aquatique dépend surtout de la concentration et du type des particules ainsi que de la méthode d'échantillonnage. Même s'ils concluent qu'une proportion élevée (80 à 100 %) des contaminants atmosphériques se trouve à l'état de vapeur, ce sont les matières qui atteignent effectivement la surface de la terre ou de l'eau qui ont soulevé le plus d'inquiétudes.

Le dépôt sec de matières organiques toxiques sous forme de particules représente un facteur quantitatif inconnu. Des modèles théoriques permettent de calculer la vaporisation à l'aide de constantes d'équilibre et de coefficients de transfert (Smith et coll., 1981; Wolff et van der Heijde, 1982). Quant au flux de particules, on n'en a fait que des estimations grossières (Eisenreich et coll., 1980), et la teneur en matières organiques rémanentes se trouvant sur ou dans les particules est également inconnue. La nature des collecteurs du dépôt sec présente une difficulté majeure, puisque pour en arriver aux quantités nécessaires, on utilise dans la plupart des modèles un filtre qui attrape les particules amenées dans une veine d'air, ce qui peut provoquer une désorption des contaminants. La présente étude porte sur l'échantillonnage du dépôt humide.

On a étudié à fond (Allen et Halley, 1980) les métaux et les substances inorganiques présents dans le dépôt humide, soit adsorbés sur des particules, soit dissous dans l'eau de pluie. Quant aux composés organiques, ce n'est que ces dernières années qu'on a tenté de les doser dans la région des Grands lacs (Murphy et Rzeszutko, 1977; Strachan et Huneault, 1979; Swain, 1978). Il est cependant rare que des substances autres que les BPC ou le DDT soient étudiées car il faut prélever des échantillons volumineux et en concentrer les substances constituantes avant de les doser. Dans le laboratoire de l'Institut national de recherche sur les eaux, de grands collecteurs (2 m^2 et 0.36 m^2) en acier inoxydable ont déjà été employés, mais on a souvent observé des particules fines qui adhéraient à la surface métallique. Ceci est d'une importance considérable, car d'après des observations préliminaires (Strachan et coll., 1980), les particules jouaient un rôle important dans le dépôt humide de matières organiques. De plus, il est souhaitable que les collecteurs du dépôt humide puissent être laissés sans surveillance sur le terrain pendant de longues périodes sans que cela influe sur l'intégralité de l'échantillon. La codistillation, ajoutée aux transformations biologiques et abiotiques, font douter de la qualité des échantillons emmagasinés en phase aqueuse. Ces facteurs

ainsi que le besoin de distinguer le dépôt humide du dépôt sec ont mené à la mise au point du collecteur décrit ci-dessous.

DESCRIPTION DU COLLECTEUR

Dans la région des Grands lacs, et ailleurs au Canada, on peut s'attendre à une pluviosité moyenne mensuelle de 5 à 10 cm, et des chutes de pluie de 1 cm ne sont pas rares. On souhaitait mettre au point un échantillonneur des précipitations à la fois individuelles et mensuelles. Une surface d'environ 0.2 m^2 était donc indiquée pour obtenir des échantillons d'au moins 1 L, volume nécessaire pour pouvoir doser des concentrations de 0.5 à 5.0 ng de composé par échantillon, limites basées sur les concentrations que l'on a observées dans la région (Strachan et coll., 1980).

Le matériau choisi a été de l'acier inoxydable revêtu de téflon. Le métal nu a des inconvénients car on a observé, pour le dépôt sec toutefois, que les particules chargées étaient fortement retenues sur le métal. Si cela devait se produire pour le dépôt humide, les concentrations seraient sous-estimées. On considère généralement le téflon comme une matière inerte, et pour le temps d'exposition aux précipitations auquel on l'a soumis, il n'a pas libéré de substances parasites, et, apparemment, aucune des substances qu'on vise à doser ne s'y est adsorbée; il est également facile d'en recouvrir des surfaces métalliques. Il représentait donc un matériau de choix pour la colonne et la surface de l'entonnoir.

Le collecteur a été construit par M.I.C. Co., de Thornhill (Ontario), selon les caractéristiques et les plans des auteurs. La figure 1 montre le prototype final. Il comprend un entonnoir carré (0.46 m sur 0.46 m) et un couvercle, tous deux en acier inoxydable. L'entonnoir possède un rebord de 10 cm et sa surface est inclinée à 20° vers le centre pour favoriser une évacuation rapide dans une colonne. Toutes les surfaces en contact avec l'échantillon sont recouvertes de 0.076 cm (0.030 po) de téflon. Les pattes et le châssis sont d'aluminium moulé de 0.318 cm (1/8 po) d'épaisseur et sont démontables pour faciliter le transport. Un treillis en acier inoxydable empêche les éclaboussures provenant des surfaces horizontales d'aller dans le collecteur. Le poids total est de 47 kg, et les dimensions hors tout sont de 0.5 m de largeur sur 1 m de longueur sur 1.2 m de hauteur lorsqu'il est fermé; lorsqu'il est ouvert le couvercle ajoute 0.5 m à la longueur.

Le couvercle est conçu pour s'ouvrir automatiquement au cours de précipitations seulement. Le détecteur de pluie, lequel est installé sur un bras situé à au moins 0.5 m

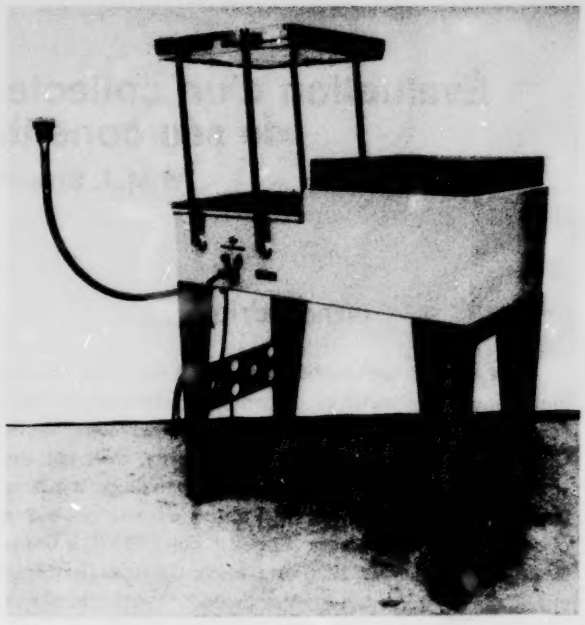


Figure 1. Collecteur automatique de pluie et de ses constituants organiques (couvercle à demi-ouvert).

de toute partie du collecteur, a deux surfaces sensibles installées à 20° de l'horizontale et légèrement chauffées pour ne réagir qu'en cas de pluie. Les circuits de commande sont une version modifiée de ceux du collecteur de pluie Sangamo et de ses constituants inorganiques et actionnent un moteur à démultiplicateur de 1/50 hp à 120 V de courant alternatif. Une petite chaufferette située dans le châssis électrique central évite la condensation qui s'y produisait autrement.

La sortie de l'entonnoir est filetée et s'adapte à une colonne entièrement de téflon (2 cm de diamètre intérieur sur 25 cm) dont le bas est doté d'un disque d'appui. La colonne débouche sur un tube en U pour conserver son humidité à la résine. Dans des conditions normales d'utilisation, une charge d'au moins 10 cm est maintenue. Le débit dans la colonne est alors de 20 à 50 mL/min. La résine XAD contenue dans la colonne a été soumise à une extraction dans un appareil de Soxhlet à l'acétone et au méthanol successivement pendant trois heures dans chaque cas puis conservée dans le méthanol. Avant de visser la colonne à l'entonnoir, on a versé la résine mélangée au méthanol (des tampons de laine de verre cuite sont nécessaires au-dessous et au-dessus des 30 à 40 mL du lit de résine) et on l'a lavée avec 5 à 10 fois son volume d'eau exempte de substance organique. On ne s'en est pas occupé, mais on pourrait dévisser et fermer les colonnes, ce qui permettrait de les poster et, également, de les fournir préalablement lavées au personnel de terrain.

EXPÉRIENCE

Récupération

On a dilué un certain nombre d'organochlorés dans de l'acétone jusqu'à une concentration de 0.1 à 0.5 mg/mL. On a ensuite ajouté de petits volumes (2.0 µL) de cette solution à des échantillons de 2.0 L d'eau bidistillée dans un appareil de verre et débarassée de toute substance organique par passage dans une colonne de résine XAD-2 fraîchement préparée et lavée. Après un brassage de 15 min, trois de ces échantillons ont été versés lentement sur la surface de l'entonnoir et de là, dans des colonnes séparées remplies partiellement avec de la résine XAD-2 ou XAD-7. Le débit était d'environ 20 mL/min. Les résines ont été retirées des colonnes et soumises à une extraction avec 50 à 75 mL d'éther; on a ensuite ajouté à l'extrait 1 mL d'iso-octane, comme préservatif, puis on l'a concentré à 1 mL. Les concentrés ont été analysés par chromatographie (colonne capillaire OV-1 de 25 m, programmation de 90 à 260°C à raison de 4°C/min, détecteur à capteur d'électrons). Les tableaux 1a et 1b présentent les résultats de ces expériences de récupération pour les résines XAD-2 et XAD-7, respectivement.

Sur le terrain

Dans des conditions normales de terrain, la précision de l'ensemble de la technique d'échantillonnage et d'analyse a été évaluée. On a utilisé trois collecteurs pour prélever des échantillons sur un terrain du Centre canadien des eaux intérieures (CCEI) situé à la pointe Fifty Mile, près de Hamilton (Ontario), à 10 km sous le vent d'une région fortement industrialisée d'environ 300 000 habitants. On y a prélevé des échantillons en avril et au début de mai 1981; on a ensuite déménagé les collecteurs jusqu'au bassin versant des lacs Turkey, région «éloignée» touchée

Tableau 1a. Résultats des expériences de récupération utilisant la résine XAD-2

	Conc. de l'essai (µg/L)	Moyenne (µg/L)	C.V. (%)	Récupération (%)
α-HCH	0.29	0.25	3	87
Heptachlore	0.42	0.32	8	76
Aldrine	0.22	0.16	9	73
γ-Chlordane	0.55	0.46	15	83
α-Chlordane	0.55	0.54	17	98
Dieldrine	0.22	0.20	13	88
Endrine	0.65	0.63	13	98
p,p'-DDT	0.41	0.35	25	85
Récupération moyenne				86

Tableau 1b. Résultats des expériences de récupération utilisant la résine XAD-7

	Conc. de l'essai (µg/L)	Moyenne (µg/L)	C.V. (%)	Récupération (%)
Hexachlorobenzène	0.12	0.077	8	63
Lindane (γ-HCH)	0.25	0.11	7	42
Heptachlore	0.12	0.029	90*	25*
Aldrine	0.067	0.045	16	67
γ-Chlordane	0.71	0.74	5	103
α-Chlordane	0.48	0.34	6	72
Endosulfan	0.42	0.34	6	82
p,p'-DDE	0.54	0.29	9	53
p,p'-TDE	0.41	0.29	4	80
p,p'-DDT	0.36	0.21	7	57
Méthoxychlore	0.51	0.29	12	58
Récupération moyenne				68

*Valeur non comprise dans la moyenne.

Tableau 2. Détails relatifs à l'échantillonnage sur le terrain

Endroit	Échantillon	Dates*	Pluviosité (mm)	Pluviosité (L)
Pointe Fifty Mile	50-1104	81-04-08 au 81-04-13	2.0	0.42
	50-1404	81-04-13 au 81-04-14	9.9	2.07
	50-2404	81-04-22 au 81-04-27	10.2	2.12
	50-2804	81-04-27 au 81-04-29	10.4	2.18
	50-0505	81-04-29 au 81-05-06	4.8	1.01
Lacs Turkey	TL-0206	81-06-02 au 81-06-04	86.1	18.0
	TL-0406	81-06-04 au 81-06-09	15.5	3.23
	TL-0906	81-06-09 au 81-06-12	20.0	4.18
	TL-1806	81-06-18 au 81-07-10	106.	22.2
	TL-1007	81-07-10 au 81-08-14	72.	15.0

*Les échantillons ont été prélevés pour toute la période indiquée et correspondaient aux nombres entiers d'épisodes individuelles de pluie.

Tableau 3. Résultats des échantillonnages sur le terrain

Échantillon	α-HCH (ng/L)	Lindane (ng/L)	γ-Chlordane (ng/L)	Dieldrine (ng/L)	p,p'-DDT (ng/L)	Endosulfan (ng/L)	Endrine (ng/L)	BPC (ng/L)
50-1104								61(66)*
50-1404	35(49)	7(20)						9(98)
50-2404	38(15)	11(15)				2 (25)		11(9)
50-2804	29(29)	10(28)	0.9(11)					22(16)
50-0505	10(31)	5(35)						32(45)
TL-0206	5(3)	1(4)	0.1(41)	0.4(12)		0.7(69)	0.2(49)	1(36)
TL-0406	28(31)	7(60)						8(28)
TL-0906	48(14)	11(47)						3(20)
TL-1806	19(39)	7(51)			0.4(38)			1(65)
TL-1007	32(31)	9(14)		0.6(12)				2(33)
C.V. moyen (%)	(27)	(30)	(20)	(12)	(38)	(37)	(49)	(42)
Limite de dosage (ng/échantillon)	0.5	0.5	1.0	1.0	3.0	1.5	2.0	5.0

*Les chiffres entre parenthèses indiquent le pourcentage de variation du coefficient.

par les pluies acides et située à 50 km de Sault-Ste-Marie (Ontario), qui compte 80 000 habitants. Les prélèvements y ont duré de juin à août 1981. Aux deux endroits, un pluviomètre à auget basculant a servi à mesurer la pluviosité, et on a calculé les volumes prélevés à partir des millimètres mesurés et de la surface de l'entonnoir (0.209 m^2). Aux deux endroits, on a veillé à placer les trois collecteurs et le pluviomètre à découvert, à au moins 3 m de tout objet de hauteur équivalente ou supérieure. Le tableau 2 présente des détails sur les échantillons prélevés. Ces derniers ont été analysés selon le processus décrit ci-dessus, mais avec une étape de purification additionnelle, selon les modes opératoires établis par Environnement Canada (1979). Le tableau 3 donne les résultats des analyses. Seules les données concernant les substances et les précipitations dont les concentrations observées excédaient les limites de dosage (0.5 à 5 ng/échantillon) y figurent. En plus des substances présentées au tableau 3, celles qu'on a examinées ainsi que leurs limites (ng/échantillon) comprennent l'hexachlorobenzène (0.5), l'heptachlore-époxyde (1.0), l'α-chlordane (1.0), le p,p'-DDE (1.0), le p,p'-TDE (4.0), le mirex (2.0), et le méthoxychlore (5.0). Certaines de ces substances furent observées à l'état de traces.

DISCUSSION

Aux tableaux 1a et 1b, si on exclut l'heptachlore, le coefficient moyen de variation de la récupération a été de 13 % (résultats variant de 3 à 25 %) avec la résine XAD-2 et de 8 % (r.v. de 4 à 16 %) avec la résine XAD-7. Ces valeurs sont comparables à la précision obtenue pour les étalons primaires des chromatographes de phase gazeuse (moyenne 9 %, r.v. de 5 à 12 %) et supérieures à la moyenne de 25 % signalée par Environnement Canada (1979). Cette dernière amélioration est peut-être due à l'étape de purification, omise des manipulations de récupération en laboratoire, mais utilisée pour les analyses des échantillons prélevés sur le terrain.

Les récupérations obtenues à l'aide des résines XAD-2 et XAD-7 (tableaux 1a et 1b, respectivement) ont été en moyenne de 86 % (r.v. de 73 à 98 %) et de 68 % (r.v. de 42 à 103 %), respectivement. Les résultats obtenus avec la résine XAD-2 se comparent avantageusement à ceux que l'on a obtenus (80 %) dans les laboratoires d'Environnement Canada, où des manipulations identiques, moins l'étape de purification sur colonne de Porasil, ont été faites. Ils sont également meilleurs que ceux que l'on a obtenus avec la résine XAD-7, ce qui n'est pas surprenant étant donné la nature non polaire de toutes les substances essayées. Pour les échantillonnages sur le terrain, on a utilisé la résine XAD-2, mais pour des substances autres que celles figurant dans la présente étude, la XAD-7 pourrait offrir certains avantages. Il vaudrait peut-être la peine de considérer l'utilisation d'un mélange de résines pour l'échantillonnage général des matières organiques contenues dans les précipitations humides.

D'après le tableau 3, on peut voir qu'il n'existe aucune corrélation systématique entre le coefficient de variation et les concentrations observées dans les échantillons recueillis sur le terrain. En outre, les quantités adsorbées ne comportaient aucune déviation du genre. Pour les échantillons de la région des lacs Turkey, on a décelé des traces d'autres composés à une fréquence un peu plus élevée, mais non significative statistiquement. En plus des composés présentés au tableau 3, on a parfois trouvé du méthoxychlore, de l'heptachlore-époxyde et du

p,p'-DDE, en concentrations inférieures aux limites de dosage. L'utilité de ces données pour évaluer la précision de l'échantillonnage étant douteuse, elles ne figurent plus dans la présente étude. En effet, puisque seuls l'α-HCH, le lindane (γ-HCH) et les BPC ont été observés à des fréquences et en quantités significatives, les observations portent sur eux seulement.

Dans les échantillons prélevés sur le terrain, les coefficients de variation de l'α-HCH, du lindane et des BPC ont été en moyenne 27, 30 et 42 % respectivement. Comme il a été déjà mentionné, Environnement Canada (1979) a signalé une moyenne de 25 % pour l'analyse répétée d'une seule prise d'essai. Il semblerait donc que la méthode d'échantillonnage employée par les auteurs n'augmente l'imprécision que de peu et que l'utilité sur le terrain du collecteur et des colonnes de résine XAD-2 est confirmée. La variabilité légèrement supérieure qu'on a observée peut être due à des fluctuations soit de l'intensité de la pluie, soit des concentrations des eaux de pluie recueillies par les différents collecteurs. Puisque la plupart des matières que la pluie contient sont entraînées par elle, de l'atmosphère, au début de chaque épisode de précipitation (Strachan et coll., 1980), ce sont probablement les concentrations qui sont la cause de cette variabilité mais ceci n'est pas du tout certain. La proximité d'objets élevés ou des autres collecteurs pourrait avoir eu un effet, mais ceci est peu probable à cause des précautions qu'on a prises à cet égard.

SOMMAIRE

Le collecteur décrit est conçu pour recueillir et concentrer les constituants organiques rémanents de la pluie, dissous ou particulaires. Il n'est pas utilisable pour recueillir le dépôt sec ou la neige, mais on tente actuellement de l'adapter à ce dernier usage (C.H. Chan, Direction générale des eaux intérieures, communication personnelle). En moyenne 86 % des organochlorés sont récupérés, avec un coefficient moyen de variation de 33 %, calculé pour des échantillons multiples prélevés dans des conditions naturelles. Peu d'études de contrôle de la qualité ont été tentées pour ce genre d'échantillonnage, mais les résultats obtenus seraient comparables à ceux d'autres techniques. Le collecteur offre également les avantages d'un fonctionnement sans surveillance pendant des périodes prolongées et d'une méthode simple de manipulation des échantillons sur le terrain, car les colonnes peuvent être facilement remplacées, fermées et livrées. Il est recommandé d'utiliser ces échantillonneurs dans les réseaux nationaux d'échantillonnage comme dans le cadre du programme CANSOC de la Direction générale des eaux intérieures et du Service de l'environnement atmosphérique d'Environnement Canada.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier R. Thomson, qui a vu à l'analyse des échantillons prélevés sur le terrain, dans les laboratoires de la région de l'Ontario de la Direction générale des eaux intérieures ainsi que A. Pashley, de l'Institut national de recherche sur les eaux, pour son aide et ses conseils techniques. La mise au point du collecteur et l'acquisition des trois prototypes ont été subventionnées grâce au Fonds pour les contrats de recherche sur les contaminants de l'environnement d'Environnement Canada, subvention 9-904-EMS-IWD.

RÉFÉRENCES

Allen, H.E. et M.A. Halley. 1980. Assessment of airborne inorganic contaminants in the Great Lakes. Annexe B du rapport du Conseil consultatif sur les sciences à la Commission mixte internationale.

Benvenue, A., J.N. Ogata et J.W. Hylin. 1972. Organochlorine pesticides in rainwater, Oahu, Hawaii, 1971-1972. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 8: 238-241.

Bidleman, T.F. et C.E. Olney. 1974. Chlorinated hydrocarbons in the Sargasso sea atmosphere and surface water. Science, 183: 516-518.

Clausen, J., L. Braestrup et O. Berg. 1974. The content of polychlorinated hydrocarbons in arctic mammals. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 12: 529-534.

Eisenreich, S.J., B.B. Looney et J.D. Thornton. 1980. Annexe A du rapport du Conseil consultatif sur les sciences à la Commission mixte internationle.

Environnement Canada. 1979. *Manuel des méthodes analytiques* (avec mises à jour). Direction générale des eaux intérieures. Ministère de l'Environnement, Ottawa.

Lunde, G., J. Gether, N. Gjos et M-B.S. Lande. 1977. Organic micropollutants in precipitation in Norway. Atmos. Environ. 11: 1007-1014.

Masahiro, O. et H. Takahisa. 1975. Alpha- and gamma-BHC in Tokyo rainwater (December 1968 to November 1969). Environ. Pollut. 9: 283-288.

Murphy, T.J. et C.P. Rzeszutko. 1977. Precipitation inputs of PCB's to Lake Michigan. J. Great Lakes Res. 3: 305-312.

Peterle, T.J. 1969. DDT in Antarctic snow. Nature, 224: 620.

Smith, J.H., D.C. Bomberger, Jr. et D.L. Haynes. 1981. Volatilization rates of intermediate and low volatility chemicals from water. Chemosphere, 10: 281-290.

Sodergren, A., B. Svensson et S. Ulfstrand. 1972. DDT and PCB in south Swedish streams. Environ. Pollut. 3: 25-37.

Strachan, W.M.J. et H. Huneault. 1979. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Great Lakes precipitation. J. Great Lakes Res. 5: 61-68.

Strachan, W.M.J., H. Huneault, W.M. Schertzer et F.C. Elder. 1980. Organochlorines in precipitation in the Great Lakes region. *In* Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in the Aquatic Environment, B.K. Afghan and D. Mackay (eds.), Plenum Press, pp. 387-396.

Swain, W.R. 1978. Chlorinated organic residues in fish, water, and precipitation from the vicinity of Isle Royale, Lake Superior. J. Great Lakes Res. 4: 398-407.

Wolff, C.J.M. et H.B. van der Heijde. 1982. A model to assess the rate of evaporation of chemical compounds from surface waters. Chemosphere, 11: 103-117.

POOR

QUALITY

ORIGINAL